

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-158896
(P2001-158896A)

(43) 公開日 平成13年6月12日 (2001. 6. 12)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード [*] (参考)
C 1 0 M 169/04		C 1 0 M 169/04	4 H 1 0 4
101/02		101/02	
105/02		105/02	
129/50		129/50	
133/04		133/04	
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 7 頁) 最終頁に続く			
(21) 出願番号	特願平11-343128	(71) 出願人	391050525 シェブロンオロナイト株式会社 東京都千代田区神田須田町 1 丁目 1 番地
(22) 出願日	平成11年12月 2 日 (1999. 12. 2)	(72) 発明者	安藤 広喜 静岡県榛原郡相良町新庄2118番地
		(72) 発明者	藤田 浩一 静岡県榛原郡吉田町住吉4716- 8 番地
		(72) 発明者	小塚 光昭 静岡県榛原郡御前崎町御前崎48- 4
		(72) 発明者	中里 守国 静岡県小笠郡浜岡町池新田2197- 1
		(74) 代理人	100074675 弁理士 柳川 泰男
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 ガスエンジンの潤滑に特に有効な内燃機関用潤滑油組成物

(57) 【要約】

【課題】 金属成分やリン成分の含有量を低いレベルに維持し、高温清浄性や高温酸化安定性が優れていて、また窒素酸化物の存在下における酸化安定性も優れていて、特にガスエンジンのための潤滑油として優れた性能を示す内燃機関用潤滑油組成物を提供すること

【解決手段】 特定量の下記成分が基油に溶解／分散された硫酸灰分量が0. 1～1 重量％、リン含有量が0. 01～0. 1 重量％の内燃機関用潤滑油組成物：(A) 金属成分含有清浄剤、(B) ホウ素を含有するアルケニルまたはアルキルコハク酸イミド、(C) ジアルキルジチオリン酸亜鉛、(D) ジアリアルアミン系酸化防止剤及び／又はヒンダードフェノール系酸化防止剤、そして (E) 無灰性ジチオカーバメート化合物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 鉱油および／または合成油からなる基油に下記の成分が溶解もしくは分散されてなることを特徴とする、硫酸灰分量が0.1～1重量%の範囲にあり、リン含有量が0.01～0.1重量%の範囲にある内燃機関用潤滑油組成物：

(A) 金属成分含有清浄剤が硫酸灰分量換算値で0.1～1重量%、(B) ホウ素を含有するアルケニルまたはアルキルコハク酸イミドが有効成分量として1～15重量%、(C) ジアルキルジチオリン酸亜鉛がリン含有量換算値で0.01～0.1重量%、(D) ジアリールアミン系酸化防止剤および／またはヒンダードフェノール系酸化防止剤が有効成分量として0.1～5重量%、そして(E) 無灰性ジチオカーバメート化合物が有効成分量として0.1～5重量%。

【請求項2】 無灰性ジチオカーバメート化合物がメチレンビス(ジブチルジチオカーバメート)であることを特徴とする請求項1に記載の内燃機関用潤滑油組成物。

【請求項3】 潤滑油組成物中のホウ素の濃度が0.01～0.2重量%の範囲にあることを特徴とする請求項1もしくは2に記載の内燃機関用潤滑油組成物。

【請求項4】 金属成分含有清浄剤が、全塩基価が50～250mg KOH/gの範囲にあるアリカリ土類金属サリシレートであることを特徴とする請求項1乃至3のうちのいずれかの項に記載の内燃機関用潤滑油組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、燃料として気体燃料を用いるガスエンジンのような内燃機関の潤滑に特に有用な内燃機関用潤滑油組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、小売店舗、小規模な工場などにおいて、自家発電装置あるいは熱電併給(コジェネレーション)システムの使用が盛んになっている。自家発電装置や熱電併給システムのためのエンジンシステムとしては種々のものが考えられるが、なかでも騒音が少なく、かつ大気汚染をもたらしくないエンジンとして、天然ガスや液体プロパンガス(LPG)などの気体燃料を用いるガスエンジンが注目を浴びている。

【0003】一般にガスエンジンは、他の内燃機関に比べて、燃焼温度が高く、またオイルパンの容量も小さく設計されているため、窒素酸化物(NO_x)の発生量が多くなり、またエンジン油の劣化が相対的に短い時間で発生する傾向がある。このため、ガスエンジンの潤滑に用いるエンジン油(内燃機関用潤滑油)は、特に高温清浄性や高温酸化安定性において優れていることが望まれる。また、ガスエンジンは長期間にわたって連続的に運転されることが多く、そのためエンジン油は交換されることなく長期間連続的に使用される(ロングドレイン化)されることが多い。

【0004】エンジン油の高温清浄性の向上のためには、一般にカルシウムスルホネート、カルシウムフェネート、カルシウムサリシレートなどの金属成分含有清浄剤の使用が有効とされている。また、高温および低温を問わず、エンジン油の酸化安定性の向上には、ジアルキルジチオリン酸亜鉛の使用が有効とされている。

【0005】従って、ガスエンジン用の潤滑油としては、潤滑油中の金属成分含有清浄剤やジアルキルジチオリン酸亜鉛の含有量を増加させた配合が有利であろうと考えられる。しかし、前述のように、ガスエンジンの運転中に窒素酸化物の発生量が多くなるため、ガスエンジンには通常、窒素酸化物除去用の三元触媒を用いた排気ガス処理装置が付設されることが多く、この三元触媒に対して、金属成分含有清浄剤中のアルカリ金属成分もしくはアルカリ土類金属成分、そしてジアルキルジチオリン酸亜鉛中のリン成分が触媒毒として作用するため、むしろガスエンジン用の潤滑油中における金属成分含有清浄剤やジアルキルジチオリン酸亜鉛の使用量を制限する必要がある。

【0006】上記のようなガスエンジンの潤滑油に要求される種々の性能を満足する潤滑油組成物に関する研究も既に行なわれており、例えば、次に述べるような種々の提案がある。

【0007】特開平7-126681号公報には、潤滑油基油に、ポリアルケニルコハク酸イミド及び／又はそのホウ素誘導体、ジアリールアミン類、およびヒンダードフェノール類を配合させた、特にガスエンジンヒートポンプ用のエンジン油として好適な潤滑油組成物が記載されている。

【0008】特開平7-258678号公報には、鉱油系潤滑油、合成油系潤滑油、あるいはこれらの混合物を基油とし、これに、アルカリ土類金属サリシレート、ビスタイプ高分子量アルケニルコハク酸イミドまたはその誘導体、およびジアルキルジチオリン酸亜鉛を配合したガスエンジン油潤滑油組成物が記載されている。トポンプ用のエンジン油として好適な潤滑油組成物が記載されている。

【0009】特開平10-219266号公報には、潤滑油基油に、金属サリシレート、アミン系酸化防止剤、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、そしてポリアルケニルコハク酸イミド及び／又はそのホウ素化合物を配合させて、特にガスエンジンヒートポンプ用のエンジン油として好適な潤滑油組成物が記載されている。

【0010】EP72519A2公報には、過塩基性酸カルシウム塩、過塩基性酸マグネシウム塩、そしてヒンダードフェノール系酸化防止剤と他の酸化防止剤との組合わせを含有する、特に据え置き用ガスエンジンの潤滑に適した潤滑油組成物が記載されている。この公報にはまた、これらの組成物にさらにホウ素化分散剤を組み合わせること、あるいはジアルキルジチオリン酸の金属塩を

組合わせることについての記載も見られる。

【0011】上記の各刊行物に記載された各種のガスエンジン用の潤滑油組成物は、排気中に含まれる窒素酸化物の除去のために設けられている三元触媒の被毒に対する配慮が足りないか、あるいはガスエンジンの運転のための潤滑油として要求される高温清浄性や高温酸化防止性の点で必ずしも満足できるレベルにない。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、アルカリ金属あるいはアルカリ土類金属などの金属成分やリン成分の含有量を低いレベルに維持しながらも、高温清浄性や高温酸化安定性が優れ、また窒素酸化物の存在下における酸化安定性も優れており、従って、特にガスエンジンのための潤滑油として優れた性能を示す内燃機関用潤滑油組成物を提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明は、鉱油および／または合成油からなる基油に下記の成分が溶解もしくは分散されてなることを特徴とする、硫酸灰分量（JIS-K2272に規定された測定法によって測定される値）が0.1～1重量%（好ましくは、0.2～0.8重量%）の範囲にあり、リン含有量が0.01～0.1重量%（好ましくは、0.015～0.08重量%）の範囲にある内燃機関用潤滑油組成物：

（A）金属成分含有清浄剤が硫酸灰分量換算値で0.1～1重量%、（B）ホウ素を含有するアルケニルまたはアルキルコハク酸イミドが有効成分として1～15重量%、（C）ジアルキルジチオリン酸亜鉛がリン含有量換算値で0.01～0.1重量%、（D）ジアリールアミン系酸化防止剤および／またはヒンダードフェノール系酸化防止剤が有効成分として0.1～5重量%、そして（E）無灰性ジチオカーバメート化合物が有効成分として0.1～5重量%。

【0014】本発明の内燃機関用潤滑油組成物は、ガスエンジンなどの内燃機関に付設される排気ガス処理用の触媒の被毒を、その触媒の実用上の寿命に大きな影響を与えない程度に抑制するように、金属成分含有清浄剤とジアルキルジチオリン酸亜鉛の配合量を共に低減させ、一方、それらの成分が本来もたらすべき優れた高温清浄性と酸化防止性とを、ホウ素成分を含有するアルケニルまたはアルキルコハク酸イミド、そしてジアリールアミン系酸化防止剤および／またはヒンダードフェノール系酸化防止剤、さらに無灰性ジチオカーバメート化合物を組合わせて用いることにより補い、特にガスエンジン用の潤滑油として有用性が高い内燃機関用潤滑油組成物としたものである。

【0015】本発明の内燃機関用潤滑油組成物の好ましい態様を次に記載する。

（1）無灰性ジチオカーバメート化合物として、メチレンビス（ジブチルジチオカーバメート）を用いること。

（2）潤滑油組成物中のホウ素（特に、ホウ素成分を含有するアルケニルまたはアルキルコハク酸イミドに起因するホウ素）の濃度が0.01～0.2重量%の範囲にあること。

【0016】（3）金属成分含有清浄剤が、全塩基価が50～250mg KOH/gの範囲にあるアリカリ土類金属サリシレート（特に、カルシウムサリシレート）を主成分（50重量%を超える量で含まれることを意味する）として含む金属含有清浄剤であること。

【0017】

【発明の実施の形態】本発明の内燃機関用潤滑油組成物に用いる基油は、鉱油であっても、合成油であっても、あるいはそれらの混合物であってもよい。基油は、100℃における動粘度が2～50mm²/sの範囲にあるものを用いることが望ましい。鉱油系基油は、鉱油系潤滑油留分を溶剤精製あるいは水素化処理などの処理方法を適宜組合わせて処理したものであることが望ましく、特に高度水素化精製基油（例えば、粘度指数が100～150、芳香族分が5重量%以下、そして窒素及び硫黄の含有量がそれぞれ50ppm以下である基油）が好ましく用いられる。

【0018】合成油（合成潤滑油基油）としては、例えば、炭素原子数3～12の α -オレフィンの重合体であるポリ- α -オレフィン、ジオクチルセバケートに代表される、セバシン酸、アゼライン酸、アジピン酸などの二塩基酸と炭素原子数4～12のアルコールとのエステルであるジアルキルジエステル、1-トリメチロールプロパンやペンタエリスリトールと炭素原子数3～12の一塩基酸とのエステルであるポリオールエステル、炭素原子数9～40のアルキルベンゼンなどを挙げることができる。

【0019】鉱油系基油および合成油系基油は、それぞれ単独で使うことができるが、所望により、二種以上の鉱油系基油、あるいは二種以上の合成油系基油をそれぞれ任意の割合で組合わせて使用することもできる。また、所望により、鉱油系基油と合成油系基油とを任意の割合で組合わせて用いることもできる。

【0020】本発明の内燃機関用潤滑油組成物には少量（硫酸灰分量換算値で0.1～1重量%）の金属成分含有清浄剤が含まれる。この潤滑油組成物中の金属成分含有清浄剤の含有量は、金属成分含有清浄剤の種類によっても変動するが、一般には、金属含有清浄剤の有効成分（金属成分含有清浄剤の製造、調製のために用いられる反応溶媒や希釈溶媒などの液体成分を除いた固形分換算量）として、0.1～5重量%に相当する。

【0021】本発明の潤滑油組成物で用いることのできる金属成分含有清浄剤としては、特別な制限はないが、例えば、金属サリシレート、金属フェネート、金属スルホネート、あるいはこれらの金属塩の複合系化合物を用いることができる。金属清浄剤は、全塩基価（TBN）

が150～300mg KOH/g、もしくはそれ以上の過塩基性タイプのものでもよく、また全塩基価がそれ以下の中性タイプのものでもよい。

【0022】金属サリシレートは通常、炭素原子数（平均炭素原子数）が約8～30のアルキル基を含むアルキルフェノールからコルベシュミット反応を利用して製造されるサリチル酸のアルカリ金属塩もしくはアルカリ土類金属塩である。そのアルカリ土類金属塩としてはカルシウム塩、マグネシウム塩あるいはバリウム塩を挙げることができる。なかでも、カルシウムサリシレートが好ましい。

【0023】金属フェネートは、炭素原子数（平均炭素原子数）が約8～30のアルキル基を含むアルキルフェノールの硫化物のアルカリ金属塩もしくはアルカリ土類金属塩である。そのアルカリ土類金属塩としてはカルシウム塩、マグネシウム塩あるいはバリウム塩を挙げることができる。なかでも、硫化カルシウムフェネートが好ましい。

【0024】金属スルホネートは、分子量（平均分子量）が約400～1000の鉱油スルホネート、あるいはアルキルを有する芳香族化合物のスルホネートのアルカリ金属塩もしくはアルカリ土類金属塩である。そのアルカリ土類金属塩としてはカルシウム塩、マグネシウム塩あるいはバリウム塩を挙げることができる。

【0025】金属サリシレート、金属フェネート、そして金属スルホネートは、それぞれ単独で用いてもよく、あるいはそれぞれを組合わせて用いてもよい。また、金属フェネートと金属サリシレートの複合化合物、金属フェネートと金属スルホネートとの複合化合物を用いることもできる。また、他の金属含有清浄剤、例えば、アルカリ土類金属ホスホネート、アルカリ土類金属ナフテネートを、金属サリシレート、金属フェネート、そして金属スルホネートと併用してもよい。

【0026】本発明の潤滑油組成物では、金属成分含有清浄剤とホウ素を含有するアルケニルまたはアルキルコハク酸イミドからなる無灰性分散剤とを併用する。このホウ素を含有するアルケニルまたはアルキルコハク酸イミドの使用量は、当該成分の種類（特にホウ素含有量）によっても変動するが、一般には、ホウ素含有アルケニルまたはアルキルコハク酸イミドの有効成分量（反応溶媒や希釈溶媒を除いた固形分換算量）として1～15重量%に相当する。

【0027】上記のホウ素含有アルケニルもしくはアルキルスクシンイミド化合物は、分子内のホウ素原子を結合状態で含有するアルケニルもしくはアルキルスクシンイミド化合物であって、これもまた公知の無灰性分散剤であって、高分子量のアルケニルもしくはアルキルで置換されたこはく酸無水物と1分子当り平均4～10個（好ましくは5～7個）の窒素原子を含むポリアルキレンポリアミンとの反応により得て、ついでその反応生成

物をホウ酸もしくはホウ酸誘導体による後反応処理を施すことにより製造することができる。このホウ素含有アルケニルもしくはアルキルスクシンイミド化合物の有効成分量に対するホウ素含有量は、0.1～5重量%の範囲にあることが望ましく、特に0.2～4重量%の範囲に有ることが望ましい。上記の高分子量のアルケニルもしくはアルキル基で置換されたこはく酸無水物は、分子量（本明細書に於ては、数平均分子量を意味する）が1000～2700のポリブテンと無水マレイン酸との反応により得られたものであることが望ましい。

【0028】本発明の内燃機関用潤滑油組成物は、更にジアルキルジチオリン酸亜鉛（Zn-DTP）をリン含有量に換算した量として、0.01～0.1重量%の範囲の量で含有することを特徴とする。このジアルキルジチオリン酸亜鉛の含有量は、その有効成分量として、およそ0.05～2.0重量%に相当する。ジアルキルジチオリン酸亜鉛は、炭素原子数3～18のアルキル基もしくは炭素原子数3～18のアルキル基を含むアルキルアリール基を有することが望ましい。特に好ましいのは、摩耗の抑制に特に有効な、炭素原子数3～18の第二級アルコールから誘導されたアルキル基、あるいは炭素原子数3～18の第一級アルコールと炭素原子数3～18の第二級アルコールとの混合物から誘導されたアルキル基を含むジアルキルジチオリン酸亜鉛である。

【0029】本発明の潤滑油組成物は、さらにフェノール系の酸化防止剤（ヒンダードフェノール酸化防止剤）もしくはアミン系の酸化防止剤（ジアリールアミン酸化防止剤）を0.1～5.0重量%（好ましくは0.1～3.0重量%）の範囲の量で含む。ヒンダードフェノール酸化防止剤の例としては、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、4,4'-メチレンビス(2,6-ジ-tert-ブチルフェノール)、4,4'-メチレンビス(6-tert-ブチル-p-クレゾール)、4,4'-イソプロピリデンビス(2,6-ジ-tert-ブチルフェノール)、4,4'-ビス(2,6-ジ-tert-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4,4'-チオビス(2-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,2-チオジエチレンビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、そして3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸イソオクチルなどのヒンダードフェノール類を挙げることができる。ジアリールアミン酸化防止剤の例としては、炭素原子数が4～9の混合アルキルジフェニルアミン、p, p'-ジオクチルジフェニルアミン、フェニル-α-ナフチルアミン、フェニル-β-ナフチルアミン、アルキル化-α-ナフチルアミン、そしてアルキル化-フェニル-α-ナフチルアミンなどのジアリールアミン類を挙げることができる。ヒンダードフェノール酸化防止剤とジアリールアミン系酸化防止剤とは、それ

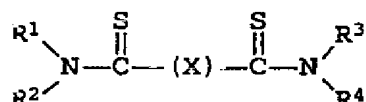
それぞれ単独で使うことができるが、所望により組合せて使用する。

【0030】本発明の潤滑油組成物には更に無灰型（すなわち、金属成分を含有しない）ジチオカーバメート化合物が0.1～5重量%含有される。

【0031】本発明のガスエンジン油組成物に添加される無灰性ジチオカーバメート化合物の例としては、下記の一般式で表されるアルキルチオカルバモイル化合物を挙げることができる。

【0032】

【化1】



【0033】(但し、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、それぞれ同一であっても、互いに異なってもよい炭素原子数1～18のアルキル基を表し、そして(X)は、S、S-S、S-CH₂-S、S-CH₂CH₂-S、S-CH₂CH₂CH₂-S、あるいはS-CH₂CH(CH₃)-Sを表す。)

【0034】上記のアルキルチオカルバモイル化合物は、従来よりゴムの加硫促進剤、ギヤー油、タービン油などの添加剤として用いられることがあり、化合物としては既知のものである。上記一般式におけるアルキル基は、直鎖型でも分岐鎖型のいずれでもよく、その例としては、メチル、エチル、プロピル、*n*-ブチル、イソブチル、ペンチル、イソペンチル、ヘプチル、オクチル、2-エチルヘキシル、ノニル、デシルおよびドデシルなどのアルキル基を挙げることができる。好ましいのは炭素原子数1～10のアルキル基である。

【0035】上記一般式のアルキルチオカルバモイル化合物の具体的な例としてはメチレンビス（ジブチルジオカーバメート）、ビス（ジメチルチオカルバモイル）モノスルフィド、ビス（ジメチルチオカルバモイル）ジスルフィド、ビス（ジブチルチオカルバモイル）ジスルフィド、ビス（ジアミルチオカルバモイル）ジスルフィド、そしてビス（ジオクチルチオカルバモイル）ジスルフィドを挙げることができる。これらの各化合物は、それぞれ単独で、あるいは二種以上を組合わせて潤滑油組成物中に0.1～5重量%の範囲の量で用いられる。

【００３６】本発明の潤滑油組成物には、上記の各成分以外にも必要に応じて各種の補助機能添加剤を配合することができる。補助機能添加剤の例としては、公知の極圧添加剤、腐食防止剤、防錆剤、摩擦調整剤、消泡剤、粘度指数向上剤、流動点降下剤などをあげることができる。また、耐磨耗性向上剤、多機能型添加剤（モリブデンジチオフォスフェートなどの有機モリブデン化合物）などを組合わせてもよい。粘度指数向上剤としては、一般にポリアルキルメタクリレート、エチレン－プロピレン共重合物、スチレン－ブタジエン共重合物、ポリイソブレン等が用いられる。あるいは、分散性能を付与した分散型もしくは多機能型粘度指数向上剤を用いてもよい。これらの粘度指数向上剤は、それぞれ単独、あるいは各種組合わせて用いることができる。粘度指数向上剤は、目的とするエンジン油の所望粘度にもよるが、通常、エンジン油中の粘度指数向上剤濃度が０．５～２０重量％となるように配合される。

【0037】次に、本発明を実施例によってさらに詳細に説明する。

【0038】

【実施例】〔実施例 1〕 鈦物系基油に、必須成分および種々の添加剤を配合した本発明試作品と、これに対して必須成分のいずれかを欠く比較試作品について酸化安定性および高温清浄性を評価した（第 1 表および第 2 表、配合組成の単位は、ジアリールアミン、ヒンダードフェノール、ジチオカーバメートについては有効分重量％、その他は、通常用いられる添加剤製品としての重量％）。

【0039】酸化安定性はJISK2514に定める内燃機関用潤滑油酸化安定度試験により、温度165、5℃で96時間試験し、試験後の試験油の性状変化を試験前の性状との対比で求めた。高温清浄性はホットチューブテストにより評価した。ホットチューブテストは内径2mmのガラス管を垂直にヒーターブロックにセットし、試験油を0.31cc/時間、空気を10cc/分の割合で各々のガラス管下部より送り込んだ後、ヒーター部の温度（試験温度）を所定の温度に保ち、16時間試験し、試験後のガラス管内部に付着するデポジット（堆積物）を10点満点で評価した。

【 0 0 4 0 】

【表1】

第1表

[illegible]

(合計硫酸灰分量)	0.48	0.48	0.48	0.48	0.48	0.48	0.48	0.48
ジチオリン酸亜鉛	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33
(リン換算量)	0.024	0.024	0.024	0.024	0.024	0.024	0.024	0.024
ジアリールアミン-1	1.0	0.75	1.0	--	1.0	0.75	1.5	--
ジアリールアミン-2	--	--	0.1	--	--	--	--	--
ヒンダードフェノール	--	--	--	0.75	--	--	--	--
ジチオカーバメート	0.5	0.75	0.5	0.75	0.5	0.75	--	1.5
補助的添加剤	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
基油	89.52	89.52	89.42	89.52	89.52	89.52	89.52	89.52

潤滑油組成物

SAE粘度グレード	30	30	30	30	30	30	30	30
硫酸灰分量	0.48	0.48	0.48	0.48	0.48	0.48	0.48	0.48
リン含有量	0.024	0.024	0.024	0.024	0.024	0.024	0.024	0.024

【0041】

【表2】

第2表

試験潤滑油組成物	本発明試作品				比較試作品			
	1	2	3	4	1	2	3	4
内燃機関用潤滑油								
酸化安定性試験結果								
粘度上昇率								
(40℃、%)	6	3	6	2	16	11	43	3
全酸価上昇値								
(mg KOH/g)	1.51	1.06	1.38	1.29	4.20	2.01	6.04	1.82
全塩基価保持率								
(塩酸法、%)	10.7	15.2	11.8	20.3	0	7.2	7.4	7.7
高温清浄性試験結果								
ホットチューブテスト								
(10点満点)								
290℃	8.5	8.5	8.5	7.5	2.5	2.5	9.0	3.5
300℃	5.5	4.0	6.0	5.5	0	0	8	2.0

【0042】(1) 無灰分散剤-1: 数平均分子量約1300のポリブデンから誘導されたビスタイプコハク酸イミドをホウ酸と反応させて得たもの(窒素含有量: 1.5重量%、ホウ素含有量: 0.5重量%)。

(2) 無灰分散剤-2: 数平均分子量約1300のポリブデンから誘導されたビスタイプコハク酸イミド(窒素含有量: 1.5重量%)。

(3) 金属系清浄剤-1: カルシウムサリシレート(全塩基価(TBN): 170mg KOH/g)

(4) 金属系清浄剤-2: カルシウムスルホネート(TBN: 20mg KOH/g)

(5) ジチオリン酸亜鉛: 炭素数4~10の第1アルコールを原料とするジアルキルジチオリン酸亜鉛(リン濃度7.4重量%)。

(6) ジアリールアミン-1: ブチルおよびオクチル(混合アルキル)ジアルキルジフェニルアミン。

(7) ジアリールアミン-2: フェニル- α -ナフチルアミン。

(8) ヒンダードフェノール: 4, 4'-メチレンビス(2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール)。

(9) ジチオカーバメート: メチレンビス(ジブチルジチオカーバメート)。

(10) 補助的添加剤: 防錆剤、抗酸化剤、金属不活性化剤、消泡剤等を含む混合物。

(11) 基油: 粘度指数100の500ニュートラル油

【0043】第1表と第2表に示すように本発明のガスエンジン油組成物である試作品は、長期にわたる酸化安定性および高温清浄性の両面において優れたものである

ことがわかる。これに対して、コハク酸イミドのホウ酸誘導体、ジアリールアミン、フェノール系化合物、ジチオカーバメートのいずれかを欠く比較例では、明らかに酸化安定性又は高温清浄性が不十分である。

【0044】〔実施例2〕実施例1で調製した本発明の潤滑油組成物試作品の2と4についてNO_x酸化試験を実施した。NO_x酸化試験は、40 mLの試験油に鉄片および銅片触媒（JISK2514の酸化安定性試験に定められているもの）を入れ、これを140℃に保ちな

がら、これに濃度0.8容量%のNO_xガスを含む窒素ガスを5.7 L/時間の量にて、また同時に空気を水中を通して得た加湿空気を15 L/時間の量にて吹込んだ。この吹込みを96時間連続して実施し、試験後の試験油の性状変化を試験前の性状と対比させた。その結果を第3表に示す。

【0045】

【表3】

第3表

試験潤滑油組成物	本発明試作品-2	本発明試作品-4
粘度上昇率（40℃、%）	40	22
全酸価上昇値（mg KOH/g）	3.36	2.60
全塩基価保持率（塩酸法、%）	0	1.2

【0046】本発明試作品は、いずれもNO_x酸化安定性において、実用的には十分な結果を示したが、相対的には、酸化防止剤として、ジアリールアミンを用いた試作品（試作品-2）よりも、ヒンダードフェノールを用いた試作品（試作品-4）の方が高い酸化安定性を示していた。

【0047】

【発明の効果】本発明の潤滑油組成物は、アルカリ金属あるいはアルカリ土類金属などの金属成分やリン成分の含有量を低いレベルに維持しながらも、高温清浄性や高温酸化安定性が優れていて、また窒素酸化物の存在下における酸化安定性も優れていることから、特にガスエンジンのための潤滑油として優れた性能を示す内燃機関用潤滑油組成物である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	(参考)
C 1 0 M 133/18		C 1 0 M 133/18	
137/10		137/10	
139/00		139/00	
// C 1 0 N 20:04		C 1 0 N 20:04	
30:08		30:08	
30:10		30:10	
40:25		40:25	

Fターム(参考) 4H104 BB05C BE07C BF03R BG10C
BH07C BJ05C DA02A DB06C
DB07C EA21Z EA22C EB02
FA02 LA02 LA04 LA05 PA41